

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-268871

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

C08K 3/24

C08K 3/30

C08K 3/32

C08K 3/38

C08L 65/00

C08L 71/02

C08L101/12

H01B 1/06

(21)Application number : 11-075423

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.1999

(72)Inventor : AMANOKURA HITOSHI
UEHARA HIDEAKI
WATANABE MASAYOSHI

(54) POLYMERIC SOLID ELECTROLYTE, MANUFACTURE FOR IT, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte low in interface resistance and good in toughness by containing electron conductive high molecular compound with concentration gradient in a phase of the solid electrolyte.

SOLUTION: Polymeric solid electrolyte is constituted of electrolyte compound and ion conductive high molecular compound. The electrolyte compound is inorganic acid, inorganic salt, organic acid, or organic salt. When it is used for a lithium ion battery, it is selected from LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. As the ion conductive high molecular compound, macromolecule having ion conductivity higher than 10^{-8} S/cm and polyalkylene units as repeating units is desirable. As electron conductive high molecular compound, preferably, polypyrrole or polypyrrole derivative with conductivity higher than 10^{-4} S/cm is used. Polymeric monomer of material of electron conductive high molecular compound is contained in the polymeric solid electrolyte, and, for example, the electron conductive high molecular compound having concentration gradient is formed on an anode side by electrolysis polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-268871
(P2000-268871A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/24		C 0 8 K 3/24	5 G 3 0 1
3/30		3/30	5 H 0 2 9
3/32		3/32	
3/38		3/38	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-75423

(22) 出願日 平成11年3月19日 (1999.3.19)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 天野 倉 仁

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 上原 秀秋

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 渡邊 正義

神奈川県横浜市西区老松町30-3-401

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

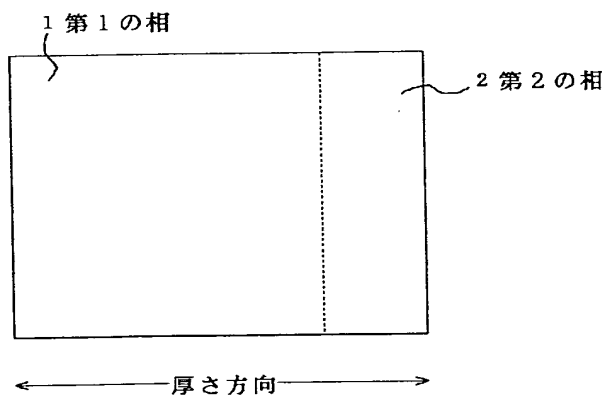
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質、高分子固体電解質の製造法及びこれを用いた電気化学的デバイス

(57) 【要約】

【課題】 界面抵抗が極めて低く、強靱性が極めて優れる高分子固体電解質、界面抵抗が極めて低く、強靱性が極めて優れる高分子固体電解質の製造法及び酸化還元性、充放電特性、電気容量の温度依存性及び負荷特性が良好で、かつ信頼性及び安全性が優れ、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスを提供する。

【解決手段】 高分子固体電解質の相中に電子伝導性高分子化合物を濃度勾配を有して含む高分子固体電解質、高分子固体電解質の相中で電子伝導性高分子化合物合成用重合性単量体を電解重合させることを特徴とする電子伝導性高分子化合物を濃度勾配を有して含む高分子固体電解質の製造法及び前記高分子固体電解質を用いた電気化学的デバイス。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子固体電解質の相中に電子伝導性高分子化合物を濃度勾配を有して含む高分子固体電解質。

【請求項2】 高分子固体電解質が電解質化合物及びイオン伝導性高分子化合物から構成される請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 高分子固体電解質の相中の片側に電子伝導性高分子化合物を濃度勾配を有して含む請求項1又は2記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 高分子固体電解質が膜状である請求項1、2又は3記載の高分子固体電解質。

【請求項5】 電解質化合物が、無機酸、有機酸、無機塩又は有機塩である請求項2、3又は4記載の高分子固体電解質。

【請求項6】 電解質化合物が、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群から選択された少なくとも1種である請求項2、3、4又は5記載の高分子固体電解質。

【請求項7】 イオン伝導性高分子化合物が、繰り返し単位としてアルキレンオキシド基を有する高分子である請求項2、3、4、5又は6記載の高分子固体電解質。

【請求項8】 電子伝導性高分子化合物がポリピロール又はポリピロール誘導体である請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の高分子固体電解質。

【請求項9】 高分子固体電解質の相中で電子伝導性高分子化合物合成用重合性単量体を電解重合させることを特徴とする電子伝導性高分子化合物を濃度勾配を有して含む高分子固体電解質の製造法。

【請求項10】 請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の高分子固体電解質を用いた電気化学的デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子固体電解質、高分子固体電解質の製造法及びこれを用いた電気化学的デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は、3V以上の高電圧が得られ、かつ、軽量及び高容量であるため、携帯電話、パソコン等の電子機器に使用されている。このリチウム二次電池は、正極及び負極間のイオン移動体として貫通孔をもつ多孔質高分子セパレーターに電解質塩を非水系有機溶媒に溶かした電解液を含浸させた形態が用いられており、電解質の漏出を防ぐため、電池構造体全体を重厚な金属容器でパッケージされている。

【0003】一方、固体電解質をイオン移動媒体として構成した固体電池は、液漏れがないため電池の信頼性、安全性が向上するとともに、薄膜化や積層形成、パッケージの簡略化、軽量化に期待されている。特にイオン伝

導性高分子化合物を用いた高分子固体電解質は、加工柔軟性を有するため電池との積層構造体形成、電極のイオン吸蔵放出による体積変化に追従した界面保持ができるな等好ましい性質を有すると期待されている。

【0004】このような高分子固体電解質の試みとしては、P.V.Wrightによりポリエチレンオキシドのアルカリ金属塩複合体がBritish Polymer Journal, 7, p319(1975)に報告されて以来、ポリエチレングルコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレンエーテル系材料をはじめポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリホスファゼン、ポリシロキサン等を用いた高分子固体電解質が研究されている。

【0005】しかし、高分子固体電解質を用いて構成した電池は、有機溶媒からなる電解液を用いた場合と比べて、充放電電流密度が限定され、電気容量が小さいなどの課題を有している。その理由は、高分子固体電解質自身のバルク抵抗が有機溶媒からなる電解液と比べて大きく、かつ高分子固体電解質と電極材料との界面における界面抵抗が大きいためであると推察できる。

【0006】そのため、高分子に溶媒を含有させることでより電解液に近い状態を形成させる、イオン伝導度を向上させようとするゲル系高分子電解質が種々提案されている。例えば、米国特許第5296318号明細書には、高分子中に溶媒を大量に含有させたものはハイブリッド電解質として液体と固体との中間的な性質を有し、高いイオン伝導度を得ることができるということが記載されている。しかしながら、ゲル系高分子電解質用いた系は、イオン導電率を向上させることができたが、電池における充放電特性、電気容量の温度依存性及び負荷特性を満足するには至っていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】請求項1、2又は3記載の発明は、界面抵抗が極めて低く、強靱性が極めて優れる高分子固体電解質を提供するものであり、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスに好適である。請求項4記載の発明は、請求項1、2又は3記載の発明の効果に加え、さらに生産性、作業性及び機械的強度に極めて優れた高分子固体電解質を提供するものであり、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスに好適である。

【0008】請求項5記載の発明は、請求項2、3又は4記載の発明の効果に加え、さらにイオン伝導性に極めて優れた高分子固体電解質を提供するものであり、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスに好適である。請求項6記載の発明は、請求項2、3、4又は5記載の発明の効果に加え、さらに界面抵抗が極めて低い高分子固体電解質を提供するものであり、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスに好適である。

【0009】請求項7記載の発明は、請求項2、3、4、5又は6記載の発明の効果を奏し、さらに強靱性が極めて優れる高分子固体電解質を提供するものであり、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスに好適である。請求項8記載の発明は、請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の発明の効果を奏し、さらに界面抵抗が極めて低く、強靱性が極めて優れる高分子固体電解質を提供するものであり、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスに好適である。

【0010】請求項9記載の発明は、界面抵抗が極めて低く、強靱性が極めて優れる高分子固体電解質の製造法を提供するものであり、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスに好適である。請求項10記載の発明は、酸化還元性、充放電特性、電気容量の温度依存性及び負荷特性が良好で、かつ信頼性及び安全性が優れ、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスを提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、高分子固体電解質の相中に電子伝導性高分子化合物を濃度勾配を有して含む高分子固体電解質に関する。また、本発明は、高分子固体電解質が電解質化合物及びイオン伝導性高分子化合物から構成される前記高分子固体電解質に関する。また、本発明は、高分子固体電解質の相中の片側に電子伝導性高分子化合物を濃度勾配を有して含む前記高分子固体電解質に関する。また、本発明は、高分子固体電解質が膜状である前記高分子固体電解質に関する。

【0012】また、本発明は、電解質化合物が、無機酸、有機酸、無機塩又は有機塩である前記高分子固体電解質に関する。また、本発明は電解質化合物が、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ からなる群から選択された少なくとも1種である前記高分子固体電解質に関する。また、本発明は、イオン伝導性高分子化合物が、繰返し単位としてアルキレンオキサイド基を有する高分子である前記高分子固体電解質に関する。また、本発明は、電子伝導性高分子化合物がポリピロール又はポリピロール誘導体である前記高分子固体電解質に関する。

【0013】また、本発明は、高分子固体電解質の相中で電子伝導性高分子化合物合成用重合性単量体を電解重合させることを特徴とする電子伝導性高分子化合物を濃度勾配を有して含む高分子固体電解質の製造法に関する。また、本発明は、前記高分子固体電解質を用いた電気化学的デバイスに関する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の高分子固体電解質は、高分子固体電解質の相中に電子伝導性高分子化合物を濃度勾配を有して含むもの

である。上記高分子固体電解質は電解質化合物及びイオン伝導性高分子化合物から構成されることが好ましい。

【0015】上記電解質化合物としては、例えば、無機酸、有機酸、無機塩、有機塩などが挙げられる。上記無機酸及び無機塩としては、例えば、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、過塩素酸、ヘキサフルオロ砒素酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等の無機酸、これらの無機酸を中和して得られる無機塩などが挙げられる。上記有機酸及び有機塩としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸、ビス(トリフルオロメタンスルホンニル)イミド酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、*n*-ヘキサンスルホン酸、*n*-オクチルスルホン酸、ドデシルスルホン酸、セチルスルホン酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸、ポリ(ビニル)スルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、*p*-クロロベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、フェノールジスルホン酸、トリクロロベンゼンスルホン酸、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸、1-オクタンスルホン酸、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエチレン、ニトロベンゼンスルホン酸、2-スルホ安息香酸、3-ニトロベンゼンスルホン酸、4-オクチルベンゼンスルホン酸、2-メチル-5-イソプロピルベンゼンスルホン酸、スルホコハク酸、スルホグルタル酸、スルホアジピン酸、スルホピメリン酸、スルホスベリン酸、スルホアゼライン酸、スルホセバシン酸、2-スルホ-3-メチルエチルジカルボン酸等の有機酸、これらの有機酸を中和して得られる有機塩などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0016】また、無機塩、有機塩等の塩型電解質化合物のカチオンとしては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。これらのカチオンは使用する用途によっては好ましい種類が異なり、本発明の高分子固体電解質を用いてリチウム電池として使用する場合は、例えば、添加する電解質化合物としてリチウム塩を用いることが好ましい。特に、リチウム電池として利用する場合、広い電位窓を有することが必要であり、電解質化合物として電気化学的に安定なリチウム塩が好ましく、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ がより好ましい。

【0017】前記イオン伝導性高分子化合物としては、高い誘電率によってイオンの解離を高める構造のものであれば特に制限はなく、例えば、移動させるイオンを含む電解質化合物の存在下、必要により可塑剤を加えた系において、イオン導電率の値が 10^{-10} S/cm以上である

ことが好ましく、 10^{-9} S/cm以上であることがより好ましく、 10^{-8} S/cm以上であることが特に好ましい。

【0018】そのようなイオン伝導性高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸オリゴエチレンオキサイド、ポリメタクリル酸オリゴエチレンオキサイド、ポリアクリル酸オリゴプロピレンオキサイド、ポリメタクリル酸オリゴプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリアルキレンスルフィド、オリゴエチレンオキサイドを側鎖に有するポリフォスファゼン、オリゴエチレンオキサイドを側鎖に有するポリシロキサン、ナフィオン、フレミオン等の分子内にイオン性基を有する高分子、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などを挙げることができる。これらの中でも、イオン伝導性及び加工性の見地からポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド又はこれらの共重合体が好ましい。また、分子内にイオン性基を有する高分子を利用してリチウム電池に利用する場合にはイオン性基はリチウム塩であることが好ましい。

【0019】また、上記イオン伝導性高分子の出発物質である重合性単量体をあらかじめ系中に存在させ、高分子固体電解質を形成した後、重合させる方法を選択しても良い。上記重合性単量体としては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、アクリロニトリル、アクリル酸オリゴエチレンオキサイド、メタクリル酸オリゴエチレンオキサイド、アクリル酸オリゴプロピレンオキサイド、メタクリル酸オリゴプロピレンオキサイド、エチレンイミン、アルキレンスルフィド、オリゴエチレンオキサイドを側鎖に有するフォスファゼン、オリゴエチレンオキサイドを側鎖に有するシロキサンが挙げられる。

【0020】前記電解質化合物又は前記イオン伝導性高分子化合物は、液体溶媒に溶解して、固形分1~50重量%程度の溶液として用いることもできる。液体溶媒としては、化学的に安定なものであれば特に制限はないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチル

メチルエーテル、ジグリム、トリグリム、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル、トリオキサン、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、エチレンカーボネート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、ピコリン、スルホラン等の有機溶媒などが挙げられる。

【0021】また、リチウム電池のように非水系電解液として使用する場合には、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレンオキサイド等のエーテル化合物、ブチロラクトン、プロピロラクトン等のラクトン化合物などが好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いられる。また、これらの溶媒は、可塑剤として高分子固体電解質中に含有させることもできる。

【0022】本発明の高分子固体電解質には、可塑剤として、例えば、ポリエチレングリコールオリゴマー、ポリエチレングリコールオリゴマーの末端をアルコキシ化した化合物、ポリプロピレングリコールオリゴマー、ポリプロピレングリコールオリゴマーの末端をアルコキシ化した化合物等を含有させることもできる。上記可塑剤は、電解質化合物及びイオン伝導性高分子化合物の総量100重量%に対して、0.1~80重量%含有することが好ましい。

【0023】また、本発明の高分子固体電解質には、高分子固体電解質の機械的強度を上げる目的で架橋剤を電解質化合物及びイオン伝導性高分子化合物の総量100重量%に対して、0.1~80重量%程度含有させることができる。上記架橋剤としては、例えば、エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する反応性組成物等が挙げられる。

【0024】上記エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する反応性組成物としては、例えば、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、2,2-ビス(4-(ジアクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(ジメタクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタンモノマー、ノニルフェニルジオキシレンメタクリレート、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -メ

タクリロイルオキシエチルー α -フタレート、 β -ヒドロキシエチルー β' -アクリロイルオキシエチルー α -フタレート、 β -ヒドロキシエチルー β' -メタクリロイルオキシエチルー α -フタレート、 β -ヒドロキシプロピルー β' -アクリロイルオキシエチルー α -フタレート、 β -ヒドロキシプロピルー β' -メタクリロイルオキシエチルー α -フタレート、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0025】上記多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジアクリレート、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジアクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジアクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等が挙げられる。

【0026】上記 α 、 β -不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸及びメタクリル酸が挙げられる。上記2，2-ビス（4-（ジアクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパンとしては、例えば、2，2-ビス（4-（ジアクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（ジアクリロキシトリエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（ジアクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（ジアクリロキシデカエトキシ）フェニル）等が挙げられる。上記2，2-ビス（4-（ジメタクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパンとしては、例えば、2，2-ビス（4-（ジメタクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（ジメタクリロキシトリエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（ジメタクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（ジメ

タクリロキシデカエトキシ）フェニル）プロパン等が挙げられ、2，2-ビス（4-（メタクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパンは、BPE-500（新中村化学工業(株)製、製品名）として商業的に入手可能である。

【0027】上記グリシジル基含有化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリメタクリレート、2，2-ビス（4-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ）フェニル、2，2-ビス（4-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ）フェニル等が挙げられる。上記ウレタンモノマーとしては、例えば、 β 位にOH基を有するアクリルモノマー又はそれに対応するメタクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2，6-トルエンジイソシアネート、2，4-トルエンジイソシアネート、1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート等との付加反応物、トリス（メタクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート）ヘキサメチレンジイソシアヌレート、EO変性ウレタンジメタクリレート、EO，PO変性ウレタンジメタクリレート等が挙げられる。なお、EOはエチレンオキシドを示し、EO変性された化合物はエチレンオキシド基のブロック構造を有する。また、POはプロピレンオキシドを示し、PO変性された化合物はプロピレンオキシド基のブロック構造を有する。

【0028】上記アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。上記メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0029】また、本発明の高分子固体電解質には、光重合開始剤又は光重合開始剤系を電解質化合物及びイオン伝導性高分子化合物の総量100重量%に対して、0.01~20重量%程度含有させることができる。

【0030】上記光重合開始剤又は光重合開始剤系としては、例えば、ベンゾフェノン、N，N'-テトラメチルー4，4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、N，N'-テトラエチルー4，4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2，2-ジエトキシアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-プロパノン-1、2-エチルアントラキノ-9-オン、フェナントレンキノ-9-オン、2-メチルー1-（4-（メチルチオ）フェニル）-2-モルフォリノープロパノン-1等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテ

ル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2, 2'-ビス(オクロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-イミダゾール二量体、2-(オクロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロフェニル)イミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシン、クマリン系化合物などが挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0031】また、本発明の高分子固体電解質には、熱重合開始剤を電解質化合物及びイオン伝導性高分子化合物の総量100重量%に対して、0.01~20重量%程度含有させることができる。上記熱重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ヒドロペルオキサイド、クミルペルオキサイド、これらの誘導体等のジアルキル(アリル)ペルオキサイド類、ジアセチルペルオキサイド、その誘導体等のジアシルペルオキサイド類、ペルオキシケタール類、ペルオキシエステル類、ペルオキシカルボナート類などの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどの公知の熱重合開始剤が挙げられる。

【0032】本発明におけるイオン伝導性高分子化合物の配合量は、電解質化合物及びイオン伝導性高分子化合物の総量100重量%に対して、50~99.9重量%とすることが好ましく、55~99.5重量%とすることがより好ましく、60~99.5重量%とすることが特に好ましい。この配合量が50重量%未満では、機械的強度が低下する傾向があり、99.9重量%を超えると、電解質濃度が0.1重量%未満となりキャリアイオン数が不足するため、十分なイオン伝導性が得られない傾向がある。

【0033】本発明における電子伝導性高分子化合物としては、四端子法による導電率が 10^{-4} S/cm以上であれば特に制限はなく、例えば、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリピロール、ポリ(3-メチルピロール)、ポリチオフェン、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリアニリン、これらの誘導体等が挙げられる。電子伝導性を持たせるためのドーパントとしては、例えば、無機酸、有機酸、無機塩、有機塩等の前記電解質化合物に加えて、ヨウ素、塩化鉄(III)、 AsF_3 、 AsF_5 等が挙げられる。

【0034】本発明の高分子固体電解質は、高分子固体電解質の相中に電子伝導性高分子化合物を濃度勾配を有

して含むものである。上記高分子固体電解質は電解質化合物及びイオン伝導性高分子化合物から構成されることが好ましい。また、電気伝導性の見地から高分子固体電解質の相中の片側に電子伝導性高分子化合物を濃度勾配を有して含むことが好ましい。また、生産性、作業性及び機械的強度の見地から高分子固体電解質が膜状であることが好ましい。

【0035】また、本発明における高分子固体電解質は、両端面が厚さ方向に導通していないことが好ましく、例えば、図1に示されるような第1の相及び第2の相からなる複合構造であってもよい。図1中、第1の相は高分子固体電解質中に電子伝導性高分子化合物を存在させたものであり、その存在形態は電子伝導性高分子化合物が均一に存在している形態であってもよく、また、均一に存在していない形態であってもよい。

【0036】上記電子伝導性高分子化合物が均一に存在しない第1の相としては、例えば、第1の相中、電子伝導性高分子化合物が濃度勾配を有することが挙げられ、例えば、電気伝導性高分子化合物が端面から樹状あるいは網状に存在することが挙げられる。上記樹状において、例えば、幹は複数本あってもよく、それらの幹において、前記端面からもう一方の端面に向けて枝密度が低くなっていき、また、上記網状においては、例えば、前記端面からもう一方の端面に向けて網目が大きくなっている態様が挙げられる。このような形態で第1の相に電子伝導性高分子化合物が存在する高分子固体電解質は、高分子固体電解質の相中の片側に電子伝導性高分子化合物を濃度勾配を有して含んでいるといえる。

【0037】前記第2の相中には、電子伝導性高分子化合物は存在していないことが好ましい。第2の相中に電子伝導性高分子化合物が存在すると導通が起こる傾向がある。また、第2の相は薄く形成することが、内部抵抗が低減されるために好ましく、第2の相の厚さは1の相及び2の相を合わせた厚さに対して、1~70%であることが好ましく、1~60%であることがより好ましく、1~40%であることが特に好ましい。

【0038】本発明の高分子固体電解質の相中に電子伝導性高分子化合物を濃度勾配を有して含む高分子固体電解質の形成方法としては、例えば、電子伝導性高分子化合物の出発物質である重合性単量体を電解質化合物及びイオン伝導性高分子化合物からなる高分子固体電解質中に存在させ、電解重合によりアノード側に形成させる方法(方法①)、イオン伝導性高分子化合物及び電解質化合物からなる高分子固体電解質の片側から、酸化剤又はドーパントを含有させた溶液を含浸させる方法(方法②)、電子伝導性高分子化合物の溶液をイオン伝導性高分子化合物及び電解質化合物からなる高分子固体電解質の片側から浸透させる方法(方法③)等が挙げられる。

【0039】上記方法①における電子伝導性高分子化合物の出発物質である重合性単量体としては、例えば、ア

セチレン、パラフェニレン、フェニレンビニレン、フェニレンサルファイド、ピロール、3-メチルピロール、チオフェン、3-メチルチオフェン、アニリン、これらの誘導体等が挙げられる。電子伝導性高分子化合物の出発物質である重合性単量体の配合量は、イオン伝導性高分子化合物及び電解質化合物総量100重量%に対して、1~60重量%とすることが好ましく、2~55重量%とすることがより好ましく、3~50重量%とすることが特に好ましい。この配合量が1重量%未満の場合は、界面抵抗を低減するだけの電子伝導性高分子化合物を得ることができない傾向があり、60重量%を超えると極間が導通してしまう傾向がある。

【0040】上記方法①における電解重合の方法としては、例えば、電位を一定にかける定電位法、電流を一定に加える定電流法が挙げられる。上記定電位法において電位は、1~5Vであることが好ましく、1.2~4.8Vであることがより好ましく、1.5~4.5Vであることが特に好ましい。この電位が1V未満の場合は、電子伝導性高分子化合物の酸化重合が進行しない傾向があり、5V以上の場合、イオン伝導性高分子又は電解質化合物の分解がおきる傾向がある。上記定電流法において電流密度は、1~1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、2~800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、3~500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であることが特に好ましい。この電流密度が1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 未満の場合は、重合時間が大きすぎるため工程上問題となる傾向があり、1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を超えると電子伝導性高分子化合物の出発物質である重合性単量体の物質移動の効率が悪く、重合効率が悪くなる傾向がある。

【0041】上記方法②における酸化剤としては、電子伝導性高分子化合物の出発物質である重合性単量体を重合可能なものであれば特に制限はなく、例えば、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、硫酸第二鉄、塩化鉄(III)、重クロム酸アンモニウム、重クロム酸ナトリウム、過酸化水素、ヨウ素、2,3-ジクロロ-4,5-ジシアノ-1,4-ベンゾキノ、テトラクロロ-p-ベンゾキノ等が挙げられる。それらの中でもドーパントとしての働きも有することからヨウ素が好ましい。

【0042】上記方法②におけるドーパントとしては、例えば、上記電解質化合物である無機酸、有機酸、無機塩、有機塩、ヨウ素、塩化鉄(III)、 AsF_3 、 AsF_5 等が挙げられる。上記方法②において、電子伝導性高分子化合物の出発物質である重合性単量体は、例えば、あらかじめイオン伝導性高分子化合物及び電解質化合物からなる高分子固体電解質に含有させておくか、後から含浸させることにより含有させることができる。上記含浸は、例えば、加圧又は減圧することにより電子伝導性高分子化合物の出発物質である重合性単量体、酸化剤の溶液、ドーパントの溶液等をイオン伝導性高分子化合物

及び電解質化合物に含浸することができる。

【0043】上記方法③において、電子伝導性高分子化合物としては、例えば、前記したものを使用することができ、電子伝導性高分子化合物を溶解するための溶媒としては、例えば、前記した水、有機溶媒等が挙げられるが、溶解性の見地からN,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等が好ましい。

【0044】本発明の高分子固体電解質は、例えば、加熱等により未反応の電子伝導性高分子化合物の出発物質である重合性単量体を取り除くことができる。この加熱温度は、30~150℃であることが好ましく、40~120℃であることがより好ましく、50~100℃であることが特に好ましい。30℃未満の場合、未反応の電子伝導性高分子化合物の出発物質である重合性単量体を取り除くことができない傾向があり、150℃を超えるとイオン伝導性高分子が分解する傾向がある。また、必要に応じて真空中で加熱を行っても良い。

【0045】また、本発明の高分子固体電解質を用いた電池は、例えば、前記高分子固体電解質を介して正極及び負極が接合した構造を有するものであり、一次電池および二次電池として利用できる。上記電池がリチウム電池の場合、高分子固体電解質中にリチウム塩が含有されることが好ましい。この際、電池の正極及び負極としてリチウムの吸蔵放出が可能な物質を用いる。

【0046】上記正極としては、負極に対し高い電位を有する材料であれば特に制限がなく、電子伝導性高分子化合物部分が正極活物質材料として働くためそれ単独で用いても良いが、以下に示す正極材料を併用しても良い。上記正極材料としては、例えば、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ ($0 < x < 1$ 、MはCo、Ni、Mn、Fe等の複合体)、 $\text{Li}_{2-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < y < 2$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Li}_{2-y}\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < y < 2$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($0 < x' < 1.2$)等の酸化物、 $\text{Li}_{1-x}\text{TiS}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MoS}_2$ 、 $\text{Li}_{1-z}\text{NbSe}_3$ ($0 < z < 3$)等の金属カルコゲナイド、ジチオール誘導体、ジスルフィド誘導体などの有機化合物などが挙げられる。

【0047】上記負極としては、上記正極に対して低い電位を有する材料を用いることができ、例えば、金属リチウム、アルミ・リチウム合金、マグネシウム・アルミ・リチウム合金等の金属リチウム、 AlSb 、 Mg_2Ge 、 NiSi_2 等の金属間化合物、グラファイト、コークス、低温焼成高分子等の炭素系材料、 SnM' 系酸化物(M' はSi、Ge、Pb等を示す)、 $\text{Si}_{1-y}\text{M}''\text{O}_z$ (M'' はW、Sn、Pb、B等を示す)等の複合酸化物、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物のリチウム固溶体、 Li_7MnN_4 、 Li_3FeN_4 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 、 Li_{3-x}Cu

$x\text{N}$ 、 Li_3BN_2 、 Li_3AlN_2 、 Li_3SiN_3 等の窒化物などのセラミックスなどが挙げられる。なお、リチウムイオンを負極で還元して金属リチウムとして利用する場合は、電子伝導性を有する材料であれば良いので上記には限定されない。

【0048】また、本発明の高分子固体電解質を用いた電池に用いる正極及び負極は、上記の材料を所定の形状に成形加工することが好ましく、電極の形状としては、例えば、連続体、粉末材料のバインダー分散体等が挙げられる。上記連続体の成形加工方法としては、例えば、電解、蒸着、スパッタリング、CVD、熔融加工、焼結、圧縮等の成形加工方法が挙げられる。また、粉末材料のバインダー分散体の成形加工方法としては、例えば、粉末状の電極材料をバインダーとともに混合して成形する成形加工方法等が挙げられる。上記バインダー材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン等のイオン伝導性高分子、スチレン・ブタジエン系ラテックス、テフロン系ラテックス等の非イオン伝導性高分子、金属などが用いられる。また、重合性単量体や架橋剤を添加しておき、成形加工後に重合、架橋させることもできる。さらにバインダーの強度向上、変性等の見地から電子線、 γ 線、紫外線等の放射エネルギーを照射することもできる。また、正極及び負極材料の電子移動を行うために電極に電気抵抗の低い材料で集電体を設けることができ、例えば、集電体を基板として上記成形加工方法で成形し、電極とすることができる。

【0049】電池の形状は、正極と負極とが電解質膜を介して接合した構造を有し、例えば、膜状の構成要素を順次積層した正極／電解質膜／負極を単位としてシート状、ロール状等の構造とすることができる。また、電池単位の電極同士を並列又は直列に接続した組み電池とすることも可能である。特に、直列接続数によって電圧を増加させることができる特徴を有する。また、本発明における濃度勾配を有する電子伝導性高分子化合物の形成は、電池を組み立てた後、電解等により行うこともできる。

【0050】本発明の高分子固体電解質は、電気化学的デバイスに使用することができる。上記電気化学的デバイスとは、例えば、電気化学的变化によりエネルギーを蓄積、増減、放出等するものであれば特に制限はなく、リチウム電池、ニッケル水素電池、燃料電池等の電池、電気化学センサーなどの電気化学的デバイス等が挙げられる。また、本発明の高分子固体電解質は、電位差による色調変化を発現することから室内温度調整用の調光ガラス等の調光材料、記録材料などの光電気化学的デバイス、これらを応用した機器などにも応用できる。

【0051】

【実施例】以下実施例によって本発明を詳細に説明する。

合成例1

メタノール900gに溶解したポリエチレングリコール20,000（和光純薬工業(株)製）100gの溶液に、アクリル酸2gを加え50℃で6時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を減圧蒸留により精製して、末端不飽和基を有したポリエチレンオキサイド（化合物1）を得た。化合物1は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 IR 、 MS より同定した。

【0052】実施例1（方法①）

アルゴンで満たされたグローブボックス（酸素濃度30ppm、水濃度20ppm）内でアクリロニトリル（和光純薬工業(株)製）30重量部、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート30重量部、 LiClO_4 8重量部、3-メチルピロール30重量部、アゾビスイソブチロニトリル5重量部、プロピレンカーボネート20重量部、エチレンカーボネート20重量部を配合して混合物1を得た。得られた混合物1を $10 \times 10\text{cm}$ 、厚さ1mmのITOガラス2枚をシリコンゴムからなるスペーサーを介して挟み、80℃、12時間加熱を行い、500 μm の膜を得た。次に、ITOガラスを電極とし得られた膜中のピロールを定電流（電流密度：10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）で45分間電解重合し、片側にポリ（3-メチルピロール）を有する高分子固体電解質を得た。得られた実施例1による高分子固体電解質の界面抵抗値、強靱性を評価した結果を表1に示す。また、得られた高分子固体電解質の断面を光電子分光機（(株)島津製作所製AXIS-165）で元素分析した結果を図2に示す。図2により電子伝導性高分子化合物の相が濃度勾配を有することが判る。

【0053】実施例2（方法①）

アルゴンで満たされたグローブボックス（酸素濃度30ppm、水濃度20ppm）内でフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ヘキサフルオロプロピレン1.4重量%）のジメチルアセトアミド溶液（ポリマー22.4重量%）をガラス上にキャストし、厚さ200 μm の膜を得た。得られた膜を LiBF_4 が1モル/リットル、チオフェンが1モル/リットルとなるようなエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート1:1混合溶媒に室温で10分間浸漬し、溶液が含浸した膜を得た。次に、ITOガラスを電極とし挟み、膜中のチオフェンを定電流（電流密度：10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）で65分間電解重合し、片側にポリチオフェンを有する高分子固体電解質を得た。得られた実施例2による高分子固体電解質の界面抵抗値、強靱性を評価した結果を表1に示す。

【0054】実施例3（方法①）

アルゴンで満たされたグローブボックス（酸素濃度30ppm、水濃度20ppm）内で合成例1で得られた末端不飽和基を有したポリエチレンオキサイド100重量部、ピロール15重量部、 LiPF_6 11重量部、クミルペルオキサイド2.0重量部を配合して混合物3を得た。得られた混合物3を $10 \times 10\text{cm}$ 、厚さ1mmのITOガ

ラス2枚をシリコンゴムからなるスペーサーを介して挟み、70℃、12時間加熱を行い、400μmの膜を得た。次に、ITOガラスを電極とし得られた膜中のピロールを定電流（電流密度：50μA/cm²）で30分間電解重合し、片側にポリピロールを有する高分子固体電解質を得た。さらに、60℃、12時間真空下で加熱を行った。得られた実施例3による高分子固体電解質の界面抵抗値、強靱性を評価した結果を表1に示す。

【0055】実施例4（方法①）

アルゴンで満たされたグローブボックス（酸素濃度30ppm、水濃度20ppm）内で合成例1で得られた末端不飽和基を有したポリエチレンオキサイド50重量部、3-メチルピロール18重量部、LiPF₆ 6重量部、ベンゾフェノン3重量部、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン0.3重量部、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート40重量部を配合して混合物4を得た。得られた混合物4をITOガラスにスペーサーを介して挟み350μmの膜を形成させた後、超高压水銀灯露光機HMW-201GX（株）オーク製作所製）で1000mJ/cm²露光した。ITOガラスを電極とし得られた膜を挟み、3-メチルピロールを定電流（電流密度：80μA/cm²）で50分間電解重合し、片側にポリ（3-メチルピロール）を有する高分子固体電解質を得た。さらに、60℃12時間真空下で得られた実施例4による高分子固体電解質の界面抵抗値、強靱性を評価した結果を表1に示す。

【0056】実施例5（方法②）

アルゴンで満たされたグローブボックス（酸素濃度30ppm、水濃度20ppm）内で合成例1で得られた末端不飽和基を有したポリエチレンオキサイド120重量部、アニリン41重量部、LiPF₆ 10重量部、2,2-ジエトキシアセトフェノン1重量部、EO変性トリメチロールプロパントリメタクリレート5重量部をメタノール1000gに溶解して配合して混合物5を得た。この混合物5をステンレス製バットに流し込み、120℃で加熱し、280μmの膜を形成した。次に2,3-ジクロロ-4,5-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン0.01mol/リットルのアセトニトリル溶液を得られた膜の片側から含浸させた後さらにスルホコハク酸の0.1mol/リットルの水溶液を28℃、10時間含浸させ、片側にポリアニリンを有する高分子固体電解質を得た。さらに、60℃12時間真空下で加熱し、未反応のアニリンを除去した。得られた実施例5による高分子固体電解質の界面抵抗値、強靱性を評価した結果を表1に示す。

【0057】実施例6（方法②）

アルゴンで満たされたグローブボックス（酸素濃度30ppm、水濃度20ppm）内でアクリロニトリル（和光純薬工業（株）製）40重量部、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート35重量部、LiClO₄ 8重量部、チオフェン30重量部、アゾビスイソブチロニトリ

ル5重量部、プロピレンカーボネート30重量部、エチレンカーボネート10重量部を配合して混合物6を得た。この混合物6をステンレス製バットに流し込み、120℃で加熱し、320μmの膜を形成した。次にヨウ素0.01mol/リットルのアセトニトリル溶液を得られた膜の片側から30℃、6時間含浸させることにより、片側にポリチオフェンを有する高分子固体電解質を得た。さらに、60℃12時間真空下で加熱し、未反応のチオフェンを除去した。得られた実施例6による高分子固体電解質の界面抵抗値、強靱性を評価した結果を表1に示す。

【0058】実施例7（方法③）

アルゴンで満たされたグローブボックス（酸素濃度30ppm、水濃度20ppm）内でフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ヘキサフルオロプロピレン1.4重量%）のジメチルアセトアミド溶液（ポリマー22.4重量%）をガラス上にキャストし、120℃で加熱することでジメチルアセトアミドを除去し、厚さ250μmの膜を得た。得られた膜をLiBF₄ 1mol/リットル、となるようなエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート1:1混合溶媒に室温で10分間浸漬した。次に、N-メチルピロリドン溶液（ポリマー0.5重量%）を得られた膜の片側から30℃、24時間含浸させ、片側にポリアニリンを有する高分子固体電解質を得た。得られた実施例7による高分子固体電解質の界面抵抗値、強靱性を評価した結果を表1に示す。

【0059】実施例8（方法③）

アルゴンで満たされたグローブボックス（酸素濃度30ppm、水濃度20ppm）内で合成例1で得られた末端不飽和基を有したポリエチレンオキサイド20重量部、LiPF₆ 10重量部、2,2-ジエトキシアセトフェノン1.0重量部、EO変性トリメチロールプロパントリメタクリレート80重量部をジエチレングリコールメチルエーテル800gに溶解、配合して混合物8を得た。この溶液をステンレス製バットに流し込み、蓋をした後120℃で加熱し、厚さ450μmの膜を得た。次に、ポリ（3-メチルピロール）のN-メチルピロリドン溶液（ポリマー1.0重量%）を得られた膜の片側から25℃、5時間含浸させ、片側にポリ（3-メチルピロール）を有する高分子固体電解質を得た。得られた実施例8による高分子固体電解質の界面抵抗値、強靱性を評価した結果を表1に示す。

【0060】比較例1

混合物1に3-メチルピロールを加えず、電解も行わない以外は、実施例1と同様に行った。得られた比較例1による高分子固体電解質の界面抵抗値、強靱性を評価した結果を表1に示す。

【0061】比較例2

混合物5にアニリンを加えない以外は、実施例5と同様に行った。得られた比較例2による高分子固体電解質の

界面抵抗値、強靱性を評価した結果を表1に示す。

【0062】比較例3

混合物8に3-メチルピロールの溶液以外は、実施例8と同様に行った。得られた比較例3による高分子固体電解質の界面抵抗値、強靱性を評価した結果を表1に示す。

【0063】なお、高分子固体電解質の特性評価は以下の方法により行った。

①抵抗値

抵抗値の測定は、60℃において直径13mmφの高分子固体電解質の電子伝導性高分子化合物側をステンレス電極に、また、反対側をリチウム電極で挟み込むことで電気化学セルを構成し、電極間に直流バイアスを印加しながら交流インピーダンス法で行い、コール・コールプロ

ットの実数インピーダンス切片から界面抵抗を算出した。

②強靱性

2cm×2cm、厚さ500μmのゲル状イオン伝導性電解質を、折り曲げた時の状態を以下のように評価した。

○…180°折り曲げても割れは生じず、形状を元に戻す弾性を有する。

△…90°折り曲げても割れは生じないが、それ以上折り曲げると割れる。

×…45°折り曲げても割れは生じないが、それ以上折り曲げると割れる。

【0064】

【表1】

表 1

	界面抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	強 靱 性
実施例1	150	○
実施例2	140	○
実施例3	150	○
実施例4	140	○
実施例5	120	○
実施例6	135	○
実施例7	120	○
実施例8	140	○
比較例1	280	×
比較例2	260	×
比較例3	270	×

30

【0065】表1に示されるように、実施例1～8の高分子固体電解質は、60℃において150 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下の良好な界面抵抗値を有し、強靱性にも優れていることが分かる。また、図2より実施例1で得られた高分子固体電解質中の電子伝導性高分子化合物の濃度は、勾配を有していることが分かる。これに対し、比較例1～3の高分子固体電解質は、実施例1～8の高分子固体電解質と比べて高い界面抵抗値を有し、強靱性が劣っていることが分かる。

【0066】実施例9

実施例1で得られた高分子固体電解質を13mmφに切りとり、高分子固体電解質中の電子伝導性高分子化合物側をステンレス電極に、また、反対側をリチウム電極で挟み込むことで電気化学セルを構成し、定電流法(0.01mA/cm²)における充放電特性を調べた。その結果、2.0～3.5Vの範囲で0.003C/cm²の容量を有する電池となることが分かった。実施例9の結果から、実施例9で得られた高分子固体電解質中の電子伝導性高分子化合物が正極活物質となるポリマー電池等の電気化学的デバイスとなることが分かる。

【0067】実施例10

実施例1で得られた高分子固体電解質を13mmφに切りとり、ITOガラスで挟み込むことで電気化学セルを構成し、100℃の恒温槽中、ポリピロール側を作用極として電位を-3.0～2.5Vの範囲で変化させた。その結果、電位を-3.0Vとすることで透明な膜になり、電位を2.5Vとすることで再び黒い膜になることが分かった。実施例10の結果から、実施例10で得られた高分子固体電解質は、調光材料、記録材料等の光電気化学的デバイスとしての応用が可能であることが分かる。

【0068】

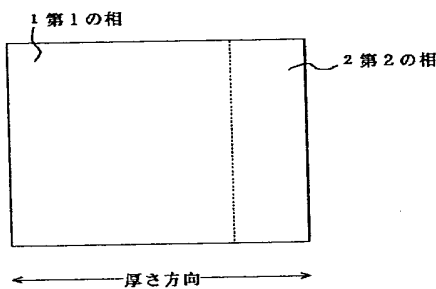
【発明の効果】請求項1、2又は3記載の高分子固体電解質は、界面抵抗が極めて低く、強靱性が極めて優れ、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスに好適である。請求項4記載の高分子固体電解質は、請求項1、2又は3記載の発明の効果に加え、さらに生産性、作業性及び機械的強度に極めて優れ、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスに好適である。

50

【0069】請求項5記載の高分子固体電解質は、請求項2、3又は4記載の発明の効果に加え、さらにイオン伝導性に極めて優れ、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスに好適である。請求項6記載の高分子固体電解質は、請求項2、3、4又は5記載の発明の効果奏し、さらに界面抵抗が極めて低く、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスに好適である。

【0070】請求項7記載の高分子固体電解質は、請求項2、3、4、5又は6記載の発明の効果奏し、さらに強靱性が極めて優れ、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスに好適である。請求項8記載の高分子固体電解質は、請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の発明の効果奏し、さらに界面抵抗が極めて低く、強靱性が極めて優れ、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷ 識別記号

C 0 8 L 65/00

71/02

101/12

H 0 1 B 1/06

F ターム(参考) 4J002 BD14W BD16W BG07W BG10W
BMOOX CEOOX CHOOW CM01W
CM01X CNO1W CNO1X CP17W
CQ01W DCO07 DE097 DE186
DE246 FD11W FD11X FD116
FD117 GQ02
5G301 CA16 CA30 CD01 CE01
5H029 AJ06 AM16 DJ04 DJ09 DJ12
HJ02

が可能な電気化学的デバイスに好適である。

【0071】請求項9記載の高分子固体電解質の製造法は、界面抵抗が極めて低く、強靱性が極めて優れ、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能な電気化学的デバイスに好適である。請求項10記載の電気化学的デバイスは、酸化還元性、充放電特性、電気容量の温度依存性及び負荷特性が良好で、かつ信頼性及び安全性が優れ、薄膜化、積層形成、パッケージの簡略化及び軽量化が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高分子固体電解質の概念図の一例。

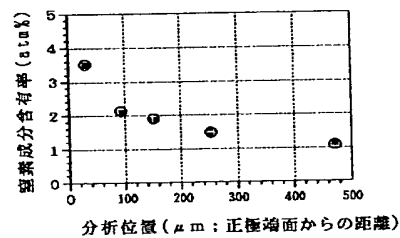
【図2】XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) による窒素成分含有量の分析。

【符号の説明】

1 第1の相

2 第2の相

【図2】



F I

C 0 8 L 65/00

71/02

101/12

H 0 1 B 1/06

テマコード(参考)

A